

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-027335

(43)Date of publication of application : 27.02.1980

(51)Int.Cl. C08L 67/00
C08K 3/22
C08K 7/14
// G09F 9/30
H01L 33/00

(21)Application number : 53-099968

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 18.08.1978

(72)Inventor : KAWAMURA TAKEO
MATSUNAGA TERUO

(54) POLYESTER RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a polyester resin composition having specific L-value and useful for molding of a light emitting diode display free of sink mark, by compounding an aromatic polyester, titanium oxide having specific particle size, and glass fibers.

CONSTITUTION: A polyester resin composition having an L-value of ≥ 93 measured by a Hunter color difference meter, composed of (A) 100 parts by weight of an aromatic polyester such as polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate, etc., (B) 5W120 parts by weight of rutile titanium oxide having particle diameter of 0.01W10 μ , pref. 0.1W1 μ , and (C) 5W120, pref. 10W100 parts by weight of glass fiber filaments of 0.3W1.2cm in length and treated with sizing agent and a coupling agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—27335

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和55年(1980)2月27日

C 08 L 67/00

C 08 K 3/22

7/14

// G 09 F 9/30

H 01 L 33/00

CAM

CAM

7195—4 J

7013—5 C

7377—5 F

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ ポリエステル樹脂組成物

⑯ 発明者 松永輝雄

相模原市相南1—2—35

⑰ 特 願 昭53—99968

⑰ 出 願 人 帝人株式会社

⑱ 出 願 昭53(1978)8月18日

大阪市東区南本町1丁目11番地

⑲ 発 明 者 河村武雄

⑲ 代 理 人 弁理士 前田純博

相模原市中央2—8—4

明 細 書

1 発明の名称

ポリエステル樹脂組成物

2 特許請求の範囲

芳香族ポリエステル(A) 100重量部当り、粒径0.01～10μmの酸化チタン(B) 5～120重量部およびガラス繊維(C) 5～120重量部を含有し、且つL値が93以上であることを特徴とする発光ダイオード表示板用ポリエステル樹脂組成物。

3 発明の詳細な説明

本発明はポリエステル樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、ヒケのない発光ダイオード表示板用ポリエステル樹脂組成物に関する。

最近、表示素子あるいは光通信等に発光ダイオードの使用が大巾に伸びてきている。通常発光ダイオードとしてはガリウムーリン(GaP)、ガリウムーアルミニウムーリン(GaAsP)、ガリウムー砒素ーリン(GaAsP)などの金属間化合物

半導体のPN接合ダイオードとして作られたものが多い。発光ダイオードを表示素子として用いる場合には、通常セグメント方式が取られる。

セグメント方式とは、数字や文字をいくつかの部分に分けておき、その組み合わせで希望する数字や文字を表示する方式であり、数字や文字それぞれの部分をセグメントと言う。各セグメントは、発光ダイオードと発光ダイオードから出た光を反射する部分から成っている。又、セグメントとセグメントを分割し、光を遮断する部分も必要である。通常は、この反射部分と遮断部分は同一材料で一体成形されるのが普通である。(以下、この反射部分と遮断部分を総称して表示板という。)

表示板としての要求される特性は、まず第1に発光ダイオードから出た光を効率よく反射する性質である。発光ダイオードの発光波長は視感度との関係から通常500～700nmが普通であり、表示板としては、この波長域での反射率が高いことが必要である。

本発明者の一人は、光にこの500~700 nmの光による反射率を測定するのが極めて煩雑なため、これに代わる特性値について種々検討し、ハンター型カラーメーターによるL値が極めて良い対応があること、更にかかる用途としてのL値としては、高ければ高い程好ましいが、L値93で500~700 nmの波長での反射率が約90%となり、これより低いL値になると、反射率が90%以下となり、好ましくないこと、したがって、かかる用途のL値としては93以上、好ましくは93.5以上、さらに好ましくは94以上が必要であることを見出した。

更に、反射率以外に、表示板として要求される特性は、製造時や使用時の衝撃や熱に対して抵抗性があること、すなわち、靱性が大きく脆変形係数が高いことが必要であり、その他、耐薬品性、耐摩耗性あるいは成形性等も必要であることも見出した。

一方、芳香族ポリエステル類の加さ結晶性の樹脂は成形時の収縮が大きいために、表示板の加

さ複雑な成形品を成形する場合には、応々によつてよく発生するヒケによつて外観特性の優れた成形が困難となり、かつ出来た成形品も歪んだものしか得られず、そのため発光ダイオードから出た光を効率よく反射できない場合があり、また塗装等の後加工を行う場合にも問題を起こすことがある。したがって、表示板用樹脂組成物としては、ヒケが少ないことが要求される。

本発明者は、~~上述~~上述の如き種々の要求特性を十分に満足する発光ダイオード表示板用樹脂組成物を得るべく鋭意研究した結果、芳香族ポリエステルに特定の粒径を有する酸化チタンを特定割合配合した組成物に、さらにガラス繊維を特定割合配合した樹脂組成物が発光ダイオード表示板としての要求特性を充分満足すること、特に、ガラス繊維添加によりヒケが大巾に改良されることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は芳香族ポリエステル(A) 100重量部当り、粒径0.1~10 μ の酸化

チタン(B) 1~120重量部およびガラス繊維(C) 5~120重量部を含有し、且つL値が93以上であることを特徴とする発光ダイオード表示板用ポリエステル樹脂組成物に関する。

本発明に用いられる飽和の芳香族ポリエステルとは、芳香環を重合体の連鎖単位に有するポリエステルで、芳香族ジカルボン酸(あるいはそのエステル形成性誘導体)とジオール(あるいはそのエステル形成性誘導体)とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸などのベンゼン環を有するジカルボン酸、ナフタレン-1,8-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸などのナフタレン環を有するジカルボン酸あるいは、そのエステル形成性誘導体などがある。また酸成分として20モル%以下の芳香族ジカルボン酸以外のジカルボン酸(例えば、アジピン酸、セバチン酸)やこれらのエステル形成性誘導体で置換してもよい。

ジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、シクロヘキサジオールなどの脂肪族グリコール、1,4-ビスオキシエトキシベンゼン、ビスフェノールAなどの芳香族を有するジオールあるいは、そのエステル形成性誘導体などである。

本発明に用いられる芳香族ポリエステルは1種の芳香族ポリエステルのみでなく、2種以上の芳香族の混合物であつても差支えない。

好ましい芳香族ポリエステルはポリブタレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレートであり、特に好ましくはポリブタレンテレフタレートである。

本発明に用いられる酸化チタンはルチル形とアナターゼ形であり、特にルチル形が好ましく用いられる。

本発明に用いられる酸化チタンの粒径は0.1~10 μ 、さらに好ましくは0.1~1 μ の範囲

のものである。粒径は0.05μmのヘキサメチリン酸ナトリウム溶液250ccに酸化チタン5gを加え、3分間高速攪拌分散後、遠心沈降法(1000 r.p.m.)にて測定した重量メッシュ径である。

酸化チタンの粒径が1.0μmを超えると、飽和芳香族ポリエステルへの分散が悪くなり、組成物成形品のL値、外観特性が悪く、又粘性も低いものしか得られず好ましくない。

酸化チタンの粒径が0.01ミクロン未満では、酸化チタンそのものを製造することが極めて困難であり、コスト的にも極めて高く好ましくない。又、粒径が光の波長に比較して致十分の一以下になると色相に対する影響がなくなり、L値の改良がほとんど認められなくなる欠点が生じる。

本発明に用いられる酸化チタンの添加量は、飽和芳香族ポリエステル100重量部当り5～120重量部、好ましくは10～100重量部の範囲である。この酸化チタンの添加量は、通

常プラスチックの着色や隠ぺいのために酸化チタンを添加する量(例えば0.5～5重量部)をはるかに超えるものである。

酸化チタンの添加量が5重量部未満では組成物成形体のL値が0.3以上のものが得られず、又、光を透徹する効果も少く好ましくない。

酸化チタンの添加量が120重量部以上では、L値の向上は望めず、成形も困難となり、粘性も大巾に低下する欠点が生じる。

本発明においてヒケ防止剤として用いられるガラス繊維は強化材として通常市販されているガラス繊維を使用することができる。また、ガラスフィラメントの長さおよび繊維に集束してあるかどうか、および更に集束繊維をヤーン、ロープまたはロービングに集束してあるかどうかは本発明で特に規制するものではないが、成形用組成物を製造するにあつては約0.3mm～1.3mmの長さで切断したストランドの形のフィラメントガラスを使用するのが便利である。

一般に最良の特性付与は、サイジング剤および

びカツプリング剤で処理されたフィラメント状ガラスが芳香族ポリエステル100重量部当り5～120重量部、好ましくは10～100重量部であるときに得られる。ガラス繊維の添加量が5重量部未満の場合にはヒケの改良がほとんど認められず、又120重量部を超える場合には、均一分散が困難となり、外観特性を損ないL値も低いものしか得られない欠点が生じる。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、他の種類の添加剤、例えば安定剤、離脱剤、改質剤、成形性改良剤、結晶化促進剤、充填剤、ガラス繊維以外の補強材等を含有してもよい。また、本発明の目的とする特性を損なわない範囲で他の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂を含有してもよい。

本発明のポリエステル樹脂組成物は種々の方法で製造することができる。例えば、芳香族ポリエステル、酸化チタンおよびガラス繊維を共に押出混合機中に入れて成形用ペレットを作る方法、また芳香族ポリエステルと酸化チタン、

芳香族ポリエステルとガラス繊維のそれぞれのマスターペレットを作り、これらを適当な割合でチップブレンドすることにより、所定の酸化チタン含量およびガラス繊維含量の組成物を作る方法を取り得る。このようなチップブレンド方式により得られたポリエステル樹脂組成物は、全組成成分を同時メルトブレンドした組成物に比較してL値が高い特徴がある。

さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物をドライブレンドし、直接射出成形またはトランスファー成形により成形する方法等も取り得る。

以下実施例により本発明を詳述する。なお、例中の部は重量部であり、芳香族ポリエステルの極限粘度はオルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

実施例1～4及び比較例1～2

120℃で5時間乾燥したポリブチレンテレフタレート(極限粘度=1.1)100部と酸化チタン(石原産業御製タイプークCR-80、粒径0.15～0.35μm)80部を、また割合と

同じ特性のポリブチレンテレフタレート100部とガラス繊維(日東紡績株C83PB231)80部をそれぞれエクストルーダーを用いて250℃で溶融混合押出し、それぞれのペレットを得た。

次に得られた酸化チタン含有ポリブチレンテレフタレートのペレットとガラス繊維含有ポリブチレンテレフタレートのペレットとを所望の割合ドライブレンドし、更に射出成形機を用いて50mm²、厚さ2mmの試験片を成形した。この試験片のL、a、bの値をハンター型カラーメーターにより測定した。得られた結果を表1に示す。さらに前述の組成物を用いて、2種の発光ダイオード表示板(小型:2.0mm×1.3mm×1mm、大型:2.0mm×7.2mm×5mm)を成形し、表示板のヒケの状況を観察した。その結果も表1に示す。

項 目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
組	ポリブチレンテレフタレート(部)	100	100	100	100	100	100
	酸化チタン(部)	15	35	65	70	80	—
成	ガラス繊維(部)	65	45	15	10	—	80
色 相							
	L	95.1	95.4	95.7	96.0	96.8	92.0
	a	-1.2	-1.3	-1.4	-1.5	-1.5	-0.3
	b	2.8	2.5	2.1	1.5	1.1	5.5
※表示板のヒケの状況		○	○	○	○	×	—

※表示板のヒケの状況

○:小型から大型の表示板までヒケは認められない。

×:小型表示板ではヒケはほとんど認められないが、大型表示板ではヒケが認められる。

表1の結果から明らかなように、本発明のポリエステル樹脂組成物はL値も高く、発光ダイオード表示板としてもヒケのないものが得られる。

ることが判る。一方、ガラス繊維を含まない比較例1はL値は高いが、大型の表示板を成形した場合にはヒケが避けられない欠点があり、酸化チタンを含まない比較例2はL値が大巾に低く表示板としては特性不足の欠点がある。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 弁理士 前田 純